



PATENT
0152-0551P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Hideyuki ARIYASU et al. Conf.: 7701
Appl. No.: 09/773,627 Group: UNASSIGNED
Filed: February 2, 2001 Examiner: UNASSIGNED
For: THERMOPLASTIC RESIN INTEGRATED
STRUCTURE

L E T T E R

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

April 30, 2001

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2000-025401	February 2, 2000
JAPAN	2000-120550	April 21, 2000
JAPAN	2000-255571	August 25, 2000

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By

 28,781

Raymond C. Stewart, #21,066

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

RCS/RG/lhb
0152-0551P

Attachment

Hideyuki Ariyasu et al
SN 091773,627
filed 2-2-01
0152-0551P
BSKB, LLP
(703) 205-8000
1 of 3



本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 2月 2日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-025401

出 願 人

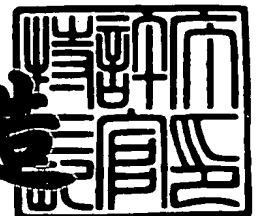
Applicant (s):

旭化成株式会社

2001年 2月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3003511

【書類名】 特許願

【整理番号】 12P131

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B32B 27/00

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号 旭化成工業株式会社内

【氏名】 有安 秀之

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号 旭化成工業株式会社内

【氏名】 辻 浩義

【特許出願人】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成工業株式会社

【代表者】 山本 一元

【代理人】

【識別番号】 100108693

【弁理士】

【氏名又は名称】 鳴井 義夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100068238

【弁理士】

【氏名又は名称】 清水 猛

【選任した代理人】

【識別番号】 100095902

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 穰

【選任した代理人】

【識別番号】 100103436

【弁理士】

【氏名又は名称】 武井 英夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 048596

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可塑性樹脂積層構造体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 2 種類以上の樹脂成分から構成される熱可塑性樹脂積層構造体において、となりあった 2 つの層が下記に示す (A) 成分及び (B) 成分である構造を、少なくとも 1 つ以上有することを特徴とする熱可塑性樹脂積層構造体。

(A) 成分；分子末端がヒドロキシアルキル基を含むものであり、かつそのヒドロキシアルキル基末端濃度がオキシメチレン単位 1 モル当たり 5×10^{-5} mol 以上であるポリアセタール共重合体組成物（以下 (A-1) 成分という）が、(A) 成分の総重量に対して 5 ～ 1 0 0 重量%、ポリオレフィン樹脂組成物（以下 (A-2) 成分という）が 0 ～ 9 5 重量%である樹脂混合体。

(B) 成分；熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 2】 さらに (C) 成分としてポリアセタール樹脂組成物を、(C) 成分 - (A) 成分 - (B) 成分の順序で積層された構造を少なくとも 1 つ以上有することを特徴とする請求項 1 記載の熱可塑性樹脂積層構造体。

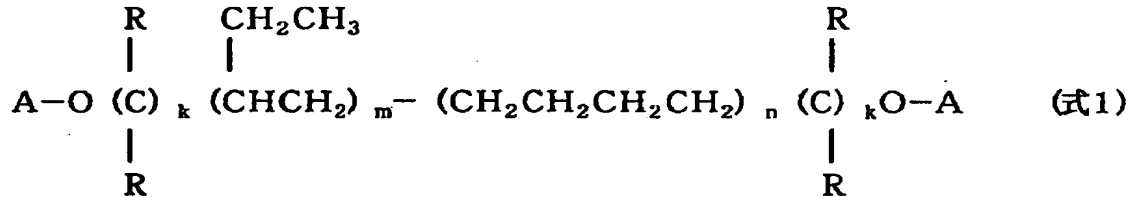
【請求項 3】 (A-1) 成分を構成する少なくとも 1 つの共重合体が、水または炭素数 1 0 以下の脂肪族アルコールを連鎖移動剤として、更には必要に応じてホルマールを併用して用いることにより、共重合せしめたポリアセタール共重合体であることを特徴とする請求項 1、又は 2 に記載の熱可塑性樹脂積層構造体。

【請求項 4】 (A-1) 成分を構成する少なくとも 1 つの共重合体が、少なくとも 1 個以上の水酸基を有する分子量 5 0 0 ～ 1 0, 0 0 0 である重合体を連鎖移動剤として用い、環状アセタールと、環状エーテル及び／又は環状ホルマールを共重合して得られるポリアセタールブロック共重合体であることを特徴とする請求項 1、又は 2 に記載の熱可塑性樹脂積層構造体。

【請求項 5】 (A-1) 成分を構成する少なくとも 1 つの共重合体が、下記 (式 1) で表される数平均分子量 1 0, 0 0 0 ～ 5 0 0, 0 0 0 のポリアセタールブロック共重合体であることを特徴とする請求項 1 ～ 2、4 のいずれか 1 項

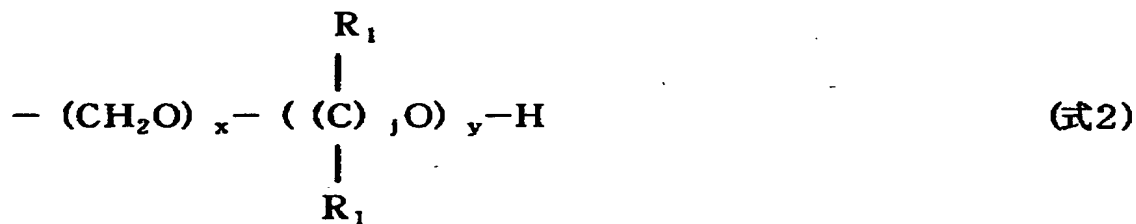
に記載の熱可塑性樹脂積層構造体。

【化 1】



(式中、A以外(以下Bブロックという)は、 $m=2\sim98$ モル%、 $n=2\sim98$ モル%、 $n+m=100$ モル%であり、 m は n に対してランダムあるいはブロックで存在し、数平均分子量 $500\sim10,000$ である両末端をヒドロキシアルキル化された水素添加液状ポリブタジエン残基である。但し、Bブロックはヨウ素価 $20\text{ g-I}_2/100\text{ g}$ 以下の不飽和結合をもつものであってもよい。 $k=2\sim6$ より選ばれる整数であり、2つの k は各々同一であっても、又、異なってもよい。 R は水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基より選ばれ、各々同一であっても、又、異なってもよい。Aは、下記(式2)で表されるポリオキシメチレン共重合体残基である。

【化 2】



(R_1 は水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基より選ばれ、各々同一であっても、又、異なってもよい。 j は $2\sim6$ より選ばれる整数である。 $x=95\sim99.9$ モル%、 $y=5\sim0.1$ モル%、 $x+y=100$ モル%、 y は x に対しランダムに存在する。(式1)中、2つのAブロックの平均の数平均分子量は $5,000\sim250,000$ である。))

【請求項 6】 (A-2) 成分のポリオレフィン樹脂組成物が、エチレンを主成分とする、ポリエチレンホモポリマー、ポリエチレンコポリマー、ブロック

共重合体、及び、それらの2種以上の混合体から選ばれる1つであることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂積層構造体。

【請求項7】 (A-2)成分のポリオレフィン樹脂組成物が、変性 α -オレフィン系重合体組成物であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂積層構造体。

【請求項8】 (B)成分の熱可塑性樹脂組成物が、ポリオレフィン樹脂組成物であることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂積層構造体。

【請求項9】 (B)成分の熱可塑性樹脂組成物が、エチレンを主成分とする、ポリエチレンホモポリマー、ポリエチレンコポリマー、ブロック共重合体、及び、それらの2種以上の混合体から選ばれる1つであることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂積層構造体。

【請求項10】 となりあった(A)成分及び(B)成分が、溶接により一体化されていることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂積層構造体。

【請求項11】 となりあった(A)成分及び(B)成分が、2種類以上の異材質射出成形、樹脂インサート射出成形、2層以上の異材質共押し出し成形、2層以上の多層積層ブロー成形から選ばれる成形加工法により一体化されていることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂積層構造体。

【請求項12】 (C)成分-(A)成分-(B)成分の順序で連続的に積層された熱可塑性樹脂積層構造体において、各々の樹脂成分間が、溶接、2種類以上の異材質射出成形、樹脂インサート射出成形、2層以上の異材質共押し出し成形、2層以上の多層積層ブロー成形から選ばれる1つ以上の成形加工法により一体化されていることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂積層構造体。

【請求項13】 請求項1～12に記載の熱可塑性樹脂積層構造体を用いた自動車部品。

【請求項14】 該部品が、自動車燃料廻り部品であることを特徴とする請

求項 1 3 に記載の自動車部品。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリアセタール樹脂組成物成形体と熱可塑性樹脂組成物成形体が一体化された積層構造体、及び、その構造体からなる自動車用部品、電気・電子機器部品、OA 関連部品、各種工業雑貨部品等に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

ポリアセタール樹脂はその優れた機械的強度、クリープ特性、潤滑特性、電気特性を有する為、例えば自動車用部品、電気・電子機器部品、OA 関連部品、各種工業雑貨部品等に多く使用されている。特に、ポリアセタール樹脂の耐燃料特性に優れるという長所を生かし、例えば、特開平 8 - 2 7 9 3 7 3 に示されている様なインタンク式燃料ポンプ装置のブラケット材料、燃料タンクフランジ、あるいは、バルブ類等の自動車燃料廻り部品に多く使用されている。

【0 0 0 3】

近年、環境保全の観点から、自動車から排出される炭化水素の総量を規制する方向が検討されているが（通称エバポ規制）、例えば、自動車転倒時に燃料の漏洩を防ぐ為の目的で装備されるポリアセタール樹脂製バルブを、最外装がポリエチレン系樹脂からなる多種多層ブロー成形樹脂製燃料タンクに取り付ける場合、例えば、シール部にゴム製の O - リングを用いてネジ込み式で固定する方法があるが、これは、O - リング部からの燃料蒸発の問題がある。この問題を解決する方法のひとつとしては、ポリアセタール樹脂製バルブを樹脂製燃料タンク最外装のポリエチレンに溶接させることが考えられるが、高結晶性であるポリアセタール樹脂は、異種材質材料との間の界面の融着が不十分であり、外力によって容易に剥離しやすく、使用上、一体の構造物としての機能を満足するものではなかった。ポリアセタール樹脂と異種材質材料との間の融着性を補う目的で、アンダーカットや貫通孔を設ける等メカニカルなアンカー効果を有する形状構造を設ける等の工夫も見受けられるが、形状が複雑化したり、工程が煩雑化して経済的

にも不利であり、又、生産効率の上でも望ましくない。

特に、ポリアセタール樹脂においては、異種材質材料と一体化された積層構造体の開発が強く望まれていた。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、かかる状況のもと、ポリアセタール樹脂と異種材質材料が階層的に一体化された積層構造体、及び、該積層構造体からなる自動車部品等の樹脂製品を提供することを目的とするものである。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成すべく鋭意検討した結果、特定のポリアセタール共重合体組成物と必要に応じてポリオレフィン樹脂組成物を混合した樹脂混合体と、熱可塑性樹脂組成物との積層構造体を見だし発明に至った。即ち、本発明は、2種類以上の樹脂成分から構成される熱可塑性樹脂積層構造体において、となりあった2つの層が、(A)成分として、分子末端がヒドロキアルキル基を含むものであり、かつそのヒドロキアルキル基がオキシメチレン単位当たり $5 \times 10^{-5} \text{mol}$ 以上有するポリアセタール共重合体組成物 5 ~ 100 重量%とポリオレフィン樹脂組成物 0 ~ 95 重量%からなる樹脂混合体と、(B)成分として、熱可塑性樹脂組成物の (A) - (B) 2層であり、好ましくは、(C)成分としてポリアセタール樹脂組成物として、(C) - (A) - (B)の順序で積層した構造を、少なくとも1つ以上有することを特徴とする熱可塑性樹脂積層構造体と、該樹脂構造体からなる自動車部品等の樹脂製品に関する。

【 0 0 0 6 】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明において (A - 1) 成分として用いられるポリアセタール共重合体組成物は、主成分が、ホルムアルデヒド、その3量体であるトリオキサン又は4量体であるテトラオキサンなどの環状オリゴマーと、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1, 3 - ジオキソラン、グリコールのホルマール、ジグリコールのホルマール等の環状エーテル、及び／又はヒドロキシル基、カルボキシル基、

アミノ基、エステル基、アルコキシ基を有する重合体を共重合及び／又はブロック共重合して得られるポリアセタール共重合体であり、ホルムアルデヒド、その3量体であるトリオキサン又は4量体であるテトラオキサンなどの環状オリゴマー由来のオキシメチレン単位を80mol%以上含有しているものである。

【0007】

さらには上記ポリアセタール共重合体の分子末端がヒドロキシアルキル基を含むものであり、そのヒドロキシアルキル基末端濃度がオキシメチレン単位1モル当たり 5×10^{-5} mol以上であるポリアセタール共重合体をいう。

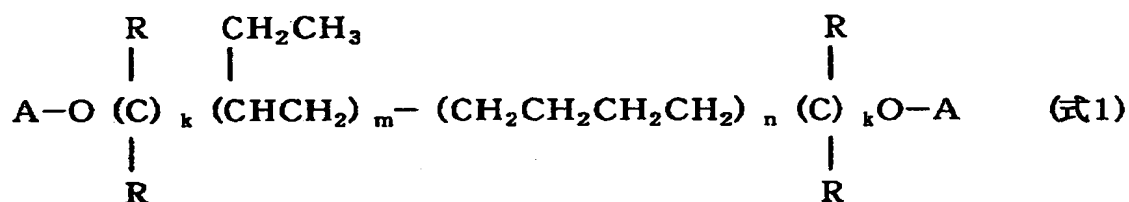
さらに詳しく述べると、上記ポリアセタール共重合体中のヒドロキシアルキル基末端濃度を調整するには種々の方法があるが、重合反応時に、例えば、水、メタノール、エタノール等のアルコール類、蟻酸等の酸等を連鎖移動させてもよいし、水酸基を含む重合体を連鎖移動させてもよい。又、必要に応じてメチラールといったホルマールを同時に添加してもよい。

【0008】

特に好ましいポリアセタール共重合体としては、水酸基を含む分子量500～10,000である重合体を連鎖移動させたポリアセタールブロック共重合体であり、例えば、片末端又は両末端が水酸基であるポリエチレン、水素添加ポリブタジエン、水素添加ポリイソブレン等を連鎖移動させたポリアセタールブロック共重合体が挙げられる。さらに好ましくは、下記(式1)で表される数平均分子量10,000～500,000であるポリアセタールブロック共重合体である。

【0009】

【化3】

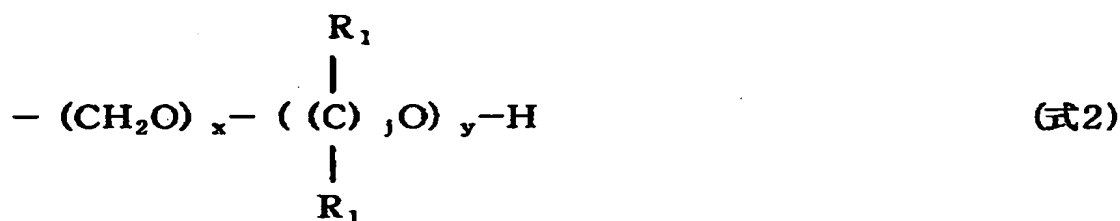


(式中、A以外(以下Bブロックという)は、 $m=2\sim98$ モル%、 $n=2\sim9$

8モル%、 $n+m=100$ モル%であり、 m は n に対してランダムあるいはブロックで存在し、数平均分子量500～10,000である両末端をヒドロキシアルキル化された水素添加液状ポリブタジエン残基である。但し、Bブロックはヨウ素価 $20\text{ g-I}_2/100\text{ g}$ 以下の不飽和結合をもつものであってもよい。 $k=2\sim6$ より選ばれる整数であり、2つの k は各々同一であっても、又、異なっているてもよい。 R は水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基より選ばれ、各々同一であっても、又、異なっているてもよい。 A は、下記(式2)で表されるポリオキシメチレン共重合体残基である。

【0010】

【化4】



(R_1 は水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基より選ばれ、各々同一であっても、又、異なっているてもよい。 j は2～6より選ばれる整数である。 $x=95\sim99$ 、9モル%、 $y=5\sim0$ 、1モル%、 $x+y=100$ モル%、 y は x に対しランダムに存在する。(式1)中、2つのAブロックの平均の数平均分子量は5,000～250,000である。))

【0011】

ポリアセタール共重合体の重合触媒としては、ルイス酸、プロトン酸及びそのエステル又は無水物等のカチオン活性触媒が好ましい。ルイス酸としては、例えば、ホウ素、スズ、チタン、リン、ヒ素及びアンチモンのハロゲン化物が挙げられ、具体的には三フッ化ホウ素、四塩化スズ、四塩化チタン、五フッ化リン、五塩化リン、五フッ化アンチモン及びその錯化合物又は塩が挙げられる。又、プロトン酸、そのエステル又は無水物の例としては、パークロル酸、トリフルオロメタンスルホン酸、パークロル酸-3級ブチルエステル、アセチルパークロラート、トリメチルオキソニウムヘキサフルオロホスフェート等が挙げられる。中でも

、三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素水和物、及び酸素原子又は硫黄原子を含む有機化合物と三フッ化ホウ素との配位錯化合物が好ましく、具体的には、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル、三フッ化ホウ素ジ- n -ブチルエーテルを好適例として挙げることができる。これら重合触媒の使用量は、トリオキサンをオキシメチレンの由来物に用いた場合、トリオキサンと環状エーテル及び／又は環状ホルマールの合計量1モルに対し 1×10^{-6} モル $\sim 1 \times 10^{-3}$ モルが好ましく、 5×10^{-6} モル $\sim 1 \times 10^{-4}$ モルがさらに好ましい。

【0012】

重合方法としては、従来公知のポリアセタール樹脂の重合方法であれば、特に制限はないが、例えば、塊状重合を挙げることができ、この塊状重合はバッチ式、連続式のいずれであってもよい。この塊状重合は、熔融状態にあるモノマーを用い、重合の進行とともに固体塊状のポリマーを得ることが一般的である。

重合されたポリアセタール共重合体中の重合触媒の失活は、前記の重合反応によって得られたポリアセタール共重合体を、アンモニア、トリエチルアミン、トリ- n -ブチルアミン等のアミン類、又はアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水酸化物、無機酸塩、有機酸塩等の触媒中和失活剤の少なくとも一種を含む水溶液又は有機溶剤溶液中に投入し、スラリー状態にて、一般的には数分～数時間攪拌することにより行われる。触媒中和失活後のスラリーはろ過、洗浄により、未反応モノマーや触媒失活剤等が除去された後乾燥される。

また、アンモニア、トリエチルアミン等の蒸気とポリアセタール共重合体とを接触させて重合触媒を失活させる方法や、ヒンダードアミン類、トリフェニルホスフィン及び水酸化カルシウム等のうちの少なくとも一種とポリアセタール共重合体とを混合機で接触させて触媒を失活させる方法も用いることができる。

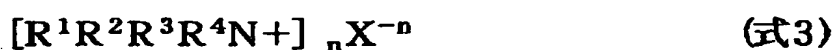
【0013】

次に、重合触媒失活後のポリアセタール共重合体の末端安定化処理について述べる。不安定末端の分解除去方法としては、例えば、ベント付き単軸スクリー式押出機やベント付き2軸スクリー式押出機等を用いて、アンモニア、トリエチルアミン、トリブチルアミン等の脂肪族アミン、水酸化カルシウムに代表されるアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物・無機弱酸塩・有機弱酸塩等の

不安定末端部を分解することのできる塩基性物質の存在下に、ポリアセタール共重合体を溶融し、不安定末端部を除去することができる。中でも好ましいものは、下記(式3)で表される少なくとも一種の第4級アンモニウム化合物を用いて、熱的に不安定な末端部を処理する方法であり、上記方法で安定化させたポリアセタール共重合体中には、殆ど不安定な末端部は残っていない。

【0014】

【化5】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、各々独立して、炭素数1～30の非置換アルキル基または置換アルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数1～30の非置換アルキル基または置換アルキル基が少なくとも1個の炭素数6～20のアリール基で置換されたアラルキル基、または、炭素数1～30の非置換アルキル基または置換アルキル基で置換されたアルキルアリール基を表し、非置換アルキル基または置換アルキル基は直鎖状、分岐状、または環状である。上記非置換アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルキルアリール基は、水素原子がハロゲンで置換されていてもよい。 n は1～3の整数を表す。 X は水酸基、又は炭素数1～20のカルボン酸、水素酸、オキソ酸無機チオ酸もしくは炭素数1～20の有機チオ酸の酸残基を表す。)

【0015】

上記第4級アンモニウム塩の化合物については、具体的には、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラ- n -ブチルアンモニウム、セチルトリメチルアンモニウム、テトラデシルトリメチルアンモニウム、1, 6-ヘキサメチレンビス(トリメチルアンモニウム)、デカメチレン-ビス- (トリメチルアンモニウム)、トリメチル-3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルアンモニウム、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、トリエチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、トリプロピル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、トリ- n -ブチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、トリメチルベンジルアンモニウム、トリエチルベンジル

アンモニウム、トリプロピルベンジルアンモニウム、トリ-*n*-ブチルベンジルアンモニウム、トリメチルフェニルアンモニウム、トリエチルフェニルアンモニウム、トリメチル-2-オキシエチルアンモニウム、モノメチルトリヒドロキシエチルアンモニウム、モノエチルトリヒドロキシエチルアンモニウム、オクタデシルトリ(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、テトラキス(ヒドロキシエチル)アンモニウム等の水酸化物、アジ化水素等のハロゲン化以外の水素酸塩、硫酸、硝酸、磷酸、炭酸、ホウ酸、塩素酸、よう素酸、珪酸、過塩素酸、亜塩素酸、次亜塩素酸、クロロ硫酸、アミド硫酸、二硫酸、トリポリ磷酸などのオキソ酸、チオ硫酸などのチオ酸塩、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、イソ酪酸、ペンタン酸、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、安息香酸、シュウ酸等のカルボン酸塩等が挙げられる。中でも、水酸化物(OH^-)、硫酸(HSO_4^- 、 SO_4^{2-})、炭酸(HCO_3^- 、 CO_3^{2-})、ホウ酸($\text{B}(\text{OH})_4^-$)、カルボン酸の塩が好ましい。特に好ましいのは、蟻酸、酢酸、プロピオン酸の塩である。

【0016】

これら第4級アンモニウム化合物は、単独で用いてもよいし、又、2種以上を組み合わせ用いてもよい。第4級アンモニウム化合物の添加量は、ポリアセタール共重合体に対して、下記(式4)で表される第4級アンモニウム化合物由来の窒素の量に換算して、0.05～50重量ppmである。

$$P \times 14 / Q \quad (\text{式4})$$

(式中、Pは第4級アンモニウム化合物のポリアセタール共重合体に対する濃度(重量ppm)を表し、14は窒素の原子量であり、Qは第4級アンモニウム化合物の分子量を表す。)

【0017】

(A-1)成分のポリアセタール共重合体組成物は、分子末端がヒドロキシアルキル基を含むものであり、かつそのヒドロキシアルキル基の平均末端濃度がオキシメチレン単位1モル当たり $5 \times 10^{-5} \text{mol}$ 以上であることが重要であり、より好ましくは $10 \times 10^{-5} \text{mol}$ 以上、さらに好ましくは $30 \times 10^{-5} \text{mol}$ 以上である。(A-1)成分のポリアセタール共重合体組成物のヒドロキシアルキ

ル基末端濃度がオキシメチレン単位1モル当たり 5×10^{-5} mol未満では、(B)成分の熱可塑性樹脂組成物との相溶性が低下し、(A)成分と(B)成分との間の溶接力が低下する為好ましくない。本発明でいうヒドロキシアルキル基末端濃度は、ポリアセタール共重合体組成物をその融点以下の温度にて無水酢酸と反応させ、末端のヒドロキシアルキル基をアセチル化し、赤外吸収スペクトルにてアセチル化された末端数を定量化し、オキシメチレン1モル当たりのモル数に換算した値をいう。

【0018】

(A-1)成分のポリアセタール共重合体組成物の構成については、前述したポリアセタール共重合体単独であっても良いし、2種類以上の混合物でも良い。又、例えば、ヒドロキシアルキル基末端濃度がオキシメチレン単位1モル当たり 5×10^{-5} mol未満の1種類以上のポリアセタール重合体との混合物であっても良い。使用出来るポリアセタール重合体としては、ホルムアルデヒド、又は、その3量体であるトリオキサンや4量体であるテトラオキサンなどの環状オリゴマーを重合し重合体の末端をエーテル、エステル基により封鎖したポリアセタールホモポリマーをはじめ、ホルムアルデヒド、又は、その3量体であるトリオキサンや4量体であるテトラオキサンとエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1, 3-ジオキソラン、1, 4-ブタンジオールホルマールなどの環状エーテルとを共重合させたポリアセタールコポリマーや、更に架橋や分岐状分子鎖を有するポリマー、或いは、オキシメチレン単位からなるセグメントと異種成分セグメントとを含有するポリアセタールブロックコポリマーであり、重合体の末端をエーテル、エステル結合で封鎖したものが挙げられる。好ましいポリアセタール重合体としては、ポリアセタールホモポリマー、エチレンオキサイド又は1, 3-ジオキソランを共重合させたポリアセタールコポリマーが挙げられる。より好ましくは、エチレンオキサイド又は1, 3-ジオキソランを共重合させたポリアセタールコポリマーである。本発明でポリアセタール重合体として用いられるポリアセタールコポリマーの融点については、特に制限はなく、後述する(A-1)成分であるポリアセタール共重合体組成物に合わせて選択される。好ましくは、140～173℃である。本発明でいう融点とは、示差走査熱量測定装置（

パーキンエルマー社製DSC7型)を用いて測定した値である。ポリアセタールコポリマーサンプルは、200℃に加熱したプレス機でフィルム状に成形したものから5mgを切り出して測定に用いる。測定条件は、30℃から200℃に320℃/分で昇温し、2分間保持した後、130℃まで10℃/10分で降温し、更に130℃から2.5℃/分で昇温する。最後に昇温する際に、結晶化に伴う吸熱ピークが観測されるが、この時のピークトップ温度を融点とする。

又、ポリアセタール重合体のメルトインデックス(以下MFRという)についても特に制限はなく、後述する(A-1)成分であるポリアセタール共重合体組成物に合わせて選択される。好ましくは、0.1~200g/10分である。本発明でいうMFRとは、ASTM-D1238により、190℃、2160gの荷重で測定した値である。

【0019】

次に、本発明における(A-1)成分のポリアセタール共重合体組成物に含まれる共重合体鎖の末端基について詳細に説明する。

本発明において、(A-1)成分のポリアセタール共重合体組成物を構成する1種類以上のポリアセタール共重合体鎖が全体として有する末端基は、メトキシ基($-OCH_3$)等のアルコキシ基、ヒドロキシエチル基($-CH_2CH_2OH$)等のヒドロキシアルキル基、およびホルメート基である。

炭素数が、少なくとも1個の末端アルコシル基は、重合段階で添加される分子量調整剤であるホルマールにより形成される。例えば、一般的にはメチラール[(CH_3O) $_2CH_2$]を分子量調整剤として用いるが、この場合は末端基としてはメトキシ基が形成される。末端アルコキシ基の炭素数は特に限定されないが、分子量調整剤であるホルマールの合成及び精製面から、炭素数1~10であることが一般的であり、炭素数1~3であることが好ましい。

【0020】

ヒドロキシエチル基やヒドロキシブチル基のような末端ヒドロキシアルキル基は、重合段階における分子量調整剤として、水やアルコール(例えばメタノール)や酸(例えば蟻酸)等を用いる際、又は末端に水酸基を有する化合物等を連鎖移動させて用いた際に、まず、ヒドロキシメチル基($-CH_2OH$)が生成する

。この末端にヒドロキシメチル基を有するポリアセタール共重合体を、後処理、例えば、トリエチルアミン水溶液のようなアルカリ性物質水溶液の存在下で熱処理に付すと、ヒドロキシメチル基を含む不安定部分が分解する。この分解が、オキシメチレン単位及びオキシアルキレン単位を含む主鎖中を内へ向かって進行し、オキシアルキレン単位の部分に到達すると、その部分のオキシアルキレン単位はヒドロキシエチル基やヒドロキシブチル基等の安定な末端構造に変わる。ヒドロキシアルキル基の炭素数は特に限定されないが、少なくとも2個であることが好ましい。特に、炭素数2～10であることが、環状エーテル及び環状ホルマーの合成及び精製面から好ましい。

【0021】

本発明においては、前述した、炭素数1のヒドロキシメチル基を含む不安定部分の分解が完全に達成され、ヒドロキシメチル基が全て炭素数2以上のヒドロキシアルキル基に置換されるのが最も好ましい形態である。しかし、少量のヒドロキシメチル基が残存していても、本発明においては好ましく用いることができる。このヒドロキシメチル基の残存量は、(A-1)成分のポリアセタール共重合体組成物のホルムアルデヒドガス発生量を指標に定量化することができる。即ち、前述した分解反応の未反応部分を熱により促進させ、分解により発生するホルムアルデヒド量を測定し、その値をヒドロキシメチル基の残存量に代替し指標とする方法である。具体的には、(A-1)成分のポリアセタール共重合体組成物をアルミ製容器に入れ、窒素雰囲気下で230℃、50分間加熱溶融し、その時に発生したホルムアルデヒドガスを亜硫酸ナトリウム水溶液に吸収させ、適度な規定濃度の硫酸にて滴定し、その滴定量からホルムアルデヒドガス発生量を求める方法である。本発明において好ましいホルムアルデヒドガス発生量は、(A-1)成分のポリアセタール共重合体組成物に対して、2500ppm以下であり、より好ましくは、1500ppm以下である。

【0022】

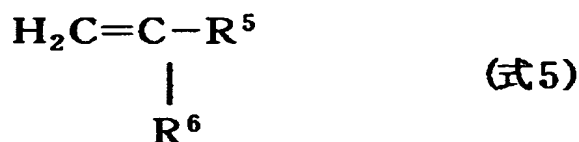
本発明の(A-1)成分であるポリアセタール共重合体組成物の融点については、特に制限はなく、例えば、自動車用部品として使用される条件から選択すれば良い。好ましくは、140℃～173℃である。又、(A-1)成分のポリア

セタール共重合体組成物のMF Rについても特に制限はなく、融点と同様に、使用される条件から選択すれば良く、一般的に、0.1～200g/10分が好ましく、より好ましくは、0.1～120g/10分である。

【0023】

本発明において（A-2）成分として用いられるポリオレフィン樹脂組成物は、次の（式5）で示されるオレフィン系不飽和化合物のホモおよび共重合体もしくはその変性体である。

【化6】



（式中、 R^5 は水素原子又はメチル基であり、 R^6 は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、カルボキシ基、2～5個の炭素原子を含むアルキルカルボキシ基、2～5個の炭素原子を有するアシルオキシ基、又はビニル基を意味する。）

【0024】

具体的には、ポリエチレン（高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン）、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、ポリプロピレン-ブテン共重合体、ポリブテン、ポリブタジエンの水添物、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-メタアクリル酸エステル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体及びその鹼化物等が挙げられる。変性体としては、他のビニル化合物の一種以上をグラフトさせたグラフト共重合体及び酸無水物基やグリシジル基等を持つ化合物による変性体が挙げられる。

【0025】

これらの中で、ポリエチレン（高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン）のホモポリマー、及び、コポリマー、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体等のエチレンを主成分とするブロック共重合体が好ましい。

これらのポリオレフィン系樹脂の分子量は特に限定されないが、好ましくは重量平均分子量で10,000～1,000,000の範囲であり、より好ましくは、10,000～500,000であり、さらに好ましくは10,000～300,000である。

【0026】

又、(A-2)成分としては変性 α -オレフィン系重合体も好ましく用いることが出来る。変性 α -オレフィン系重合体とは、基材である α -オレフィン系重合体100重量部に対して不飽和カルボン酸またはその酸無水物成分単位を0.01～10重量部グラフト共重合させたものであり、構成するグラフトモノマー成分の不飽和カルボン酸またはその酸無水物成分単位としては、アクリル酸、メタクリル酸、 α -エチルアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、エンドシス-ビスクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3ジカルボン酸(ナジツク酸)、メチル-エンドシス-ビスクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3ジカルボン酸(メチルナジツク酸)などの不飽和カルボン酸、該不飽和カルボン酸の無水物、具体的には無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ナジツク酸、無水メチルナジツク酸等が例示される。これらの中では、不飽和ジカルボン酸またはその酸無水物が好ましく、さらにはマレイン酸または無水マレイン酸が特に好ましい。また、該変性 α -オレフィン系重合体を構成する α -オレフィン成分単位としては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、ウンデセン-1、ドデセン-1、トリデセン-1、テトラデセン-1、ペンタデセン-1、ヘキサデセン-1、ヘプタデセン-1、オクタデセン-1、ノナデセン-1、またはエイコセン-1、イソブチレン等の脂肪族置換ビニルモノマーなどが挙げられ、上記1種または2種以上で構成される。さらに、スチレン、置換スチレンなどの芳香族ビニルモノマー、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、グリシジルアクリル酸エステル、グリシジルメタアクリル酸エステル、ヒドロキシエチルメタアクリル酸エステル等のエステル系ビニルモノマー、アクリルアミド、アリルアミン、ビニル-p-ア

ミノベンゼン、アクリロニトリル等の窒素含有ビニルモノマー、ブタジエン、シクロペンタジエン、1, 4-ヘキサジエン、イソプレン等のジエンなどを構成成分として含んでいてもよい。

【0027】

さらに、該 α -オレフィン系重合体は、シングルサイト触媒を用いて製造されたものが好ましい。シングルサイト触媒とは、特公平4-12283号公報、特開昭60-35006号公報、特開昭60-35007号公報、特開昭60-35008号公報、特開昭63-280703号公報、特開平5-155930号公報、特開平3-163088号公報、米国特許第5272236号明細書に記載されているシクロペンタジエニル或いは置換シクロペンタジエニルを1~3分子含有するメタロセン触媒、及び、幾何学的制御による触媒等の活性点の性質が均一である触媒である。

好ましいシクロペンタジエニル或いは置換シクロペンタジエニルの含有量は1~2分子である。さらに、より好ましく使用される金属成分は、チタン、ジルコニウム、ケイ素、ハフニウムである。

【0028】

具体的に好ましいメタロセン触媒としては、シクロペンタジエニルジルコニウムトリクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロライド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノメチルモノクロリド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジアルキル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジフェニル、ジメチルシリルジシクロペンタジエニルジルコニウムジメチル、メチルホスフィンジシクロペンタジエニルジルコニウムジメチル等のジルコニウム化合物、ビス(インデニル)チタンジフェニル、ビス(シクロペンタジエニル)チタンジアルキル、ビス(シクロペンタジエニル)チタンジフェニル、ビス(メチルシクロペンタジエニル)チタンジアルキル、ビス(1, 2-ジメチルシクロペンタジエニル)チタンジフェニル

、ビス（１，２－ジメチルシクロペンタジエニル）チタンジクロライド等のチタン化合物、ビス（シクロペンタジエニル）ハフニウムジクロライド、ビス（シクロペンタジエニル）ハフニウムジメチル等のハフニウム化合物、ビス（シクロペンタジエニル）バナジウムクロライド等のバナジウム化合物などがある。

【 0029】

また、具体的に好ましい幾何学的制御による触媒としては、（第３級ブチルアミド）－（テトラメチル－ η 5－シクロペンタジエニル）－１，２－エタンジイルジルコニウムジクロライド、（第３級ブチルアミド）－（テトラメチル－ η 5－シクロペンタジエニル）－１，２－エタンジイルチタンジクロライド、（メチルアミド）－（テトラメチル－ η 5－シクロペンタジエニル）－１，２－エタンジイルジルコニウムジクロライド、（メチルアミド）－（テトラメチル－ η 5－シクロペンタジエニル）－１，２－エタンジイルチタンジクロライド、（エチルアミド）－（テトラメチル－ η 5－シクロペンタジエニル）－メチレンチタンジクロライド、（第３級ブチルアミド）ジメチル－（テトラメチル－ η 5－シクロペンタジエニル）シランチタンジクロライド、（第３級ブチルアミド）ジメチル（テトラメチル－ η 5－シクロペンタジエニル）シランジルコニウムジベンジル、（ベンジルアミド）ジメチル－（テトラメチル－ η 5－シクロペンタジエニル）シランチタンジクロライド、（フェニルホスフィド）ジメチル－（テトラメチル－ η 5－シクロペンタジエニル）シランジルコニウムジベンジル等がある。

【 0030】

また、シングルサイト触媒は助触媒を同時に用いることも好ましい。具体的な助触媒については、前記の公報に記載されてあるものを用いることが出来る。好ましい助触媒としては、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン等のアルキルオキシアルミニウム単位を繰り返し単位として有する有機アルミニウムオキシ化合物、アルキルアルミニウム、トリアルキルアルミニウム等の有機アルミニウム化合物、 $[Bu_3NH][B(C_6H_4R)_4]$ 、 $C_2B_9H_{13}$ 、水、ルイス酸、アンモニウム塩などの中から選ばれる１種以上である。

上記シングルサイト触媒を用いて製造された α －オレフィン系重合体中、特に好ましいものは、エチレンと炭素数３～２０の α －オレフィンの１種以上との共

重合体である。

【0031】

本発明における（A）成分の混合比は、（A-1）成分の分子末端がヒドロキシアルキル基を含むものであり、かつそのヒドロキシアルキル基末端濃度がオキシメチレン単位1モル当たり 5×10^{-5} mol以上であるポリアセタール共重合体組成物が、（A）成分の総重量に対して5～100重量%、（A-2）成分のポリオレフィン樹脂組成物が0～95重量%である。（A-2）成分の量が95重量%を越えると、（A-1）成分のポリアセタール共重合体が本来有している耐燃料透過性等の物性が著しく阻害される為好ましくない。より好ましい配合比は、（A-1）成分が25～100重量%、（A-2）成分が0～75重量%であり、さらに好ましい配合比は、（A-1）成分が25～90重量%、（A-2）成分が10～75重量%である。さらに、（A-1）成分が25～85重量%、（A-2）成分が15～75重量%の配合比がより好ましい。実際に、例えば、自動車用部品として使用する場合等においては、その部品の使用される環境等の条件から配合比を選択することがい。

【0032】

次に、本発明の（A）成分のポリアセタール共重合体組成物に添加することのできる添加剤については、従来のポリアセタール樹脂に使用されている添加剤、例えば、熱安定剤、酸化防止剤、耐候（光）安定剤、離型剤、潤滑剤、結晶核剤、帯電防止剤の1種又は2種以上を併用して必要に応じて所望量添加することができる。又、ガラスファイバー、タルク、ウオラストナイト、ハイドロタルサイト等の無機フィラー、カーボンブラック、顔料なども必要に応じて所望量添加することができる。

熱安定剤としては、（イ）アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、無機酸塩、カルボン酸塩またはアルコキシド、（ロ）ホルムアルデヒド反応性窒素を含む化合物および重合体等が挙げられる。

【0033】

（イ）、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、無機酸塩、カルボン酸塩またはアルコキシドとしては、例えば、ナトリウム、カリウム、マグネシウ

ム、カルシウムもしくはバリウムなどの水酸化物、上記金属の炭酸塩、りん酸塩、けい酸塩、ほう酸塩、カルボン酸塩などが挙げられる。該カルボン酸塩のカルボン酸は、10～36個の炭素原子を有する飽和または不飽和脂肪族カルボン酸等であり、これらのカルボン酸はヒドロシル基で置換されていてもよい。飽和脂肪族カルボン酸としては、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘニン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸、セロプラスチン酸等が挙げられる。不飽和脂肪族カルボン酸としては、ウンデレシン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、プロピオール酸、ステアロール酸等が挙げられる。又、アルコキシドとしては、上記金属のメトキシド、エトキシド等が挙げられる。

これらの中で、炭素数10～36である1種以上の脂肪酸からなるジ脂肪酸カルシウムが好ましく用いられ、特に、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸が好ましい。これらジ脂肪酸カルシウムの添加量は、(A)成分のトータル100重量部に対して、0.01～2重量部の範囲で好ましく用いられる。

【0034】

(ロ) ホルムアルデヒド反応性窒素を含む化合物としては、(1) ジシアンジアミド、(2) アミノ置換トリアジン、(3) アミノ置換トリアジンとホルムアルデヒドとの共縮合物等が挙げられる。(2) アミノ置換トリアジンとしては、例えば、グアナミン(2, 4-ジアミノ-sym-トリアジン)、メラミン(2, 4, 6-トリアミノ-sym-トリアジン)、N-ブチルメラミン、N-フェニルメラミン、N, N-ジフェニルメラミン、N, N-ジアリルメラミン、N, N', N''-トリフェニルメラミン、N-メチロールメラミン、N, N'-ジメチロールメラミン、N, N', N''-トリメチロールメラミン、ベンゾグアナミン(2, 4-ジアミノ-6-フェニル-sym-トリアジン)、2, 4-ジアミノ-6-メチル-sym-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-ブチル-sym-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-ベンジルオキシ-sym-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-ブトキシ-sym-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-シクロヘキシル-sym-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-クロロ-sy

m-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-メルカプト-sym-トリアジン、2, 4-ジオキシ-6-アミノ-sym-トリアジン（アメライト）、2-オキシ-4, 6-ジアミノ-sym-トリアジン（アメリン）、N, N', N''-テトラシアノエチルベンゾグアナミン等がある。（3）アミノ置換トリアジンとホルムアルデヒドとの共縮合物としては、例えば、メラミン-ホルムアルデヒド重縮合物等がある。

これらの中で、ジシアンジアミド、メラミン及びメラミン-ホルムアルデヒド重縮合物が好ましい。

【0035】

さらに、（ロ）ホルムアルデヒド反応性窒素基を有する重合体としては、（1）ポリアミド樹脂、（2）アクリルアミド及びその誘導体又はアクリルアミドおよびその誘導体と他のビニルモノマーとを金属アルコラートの存在下で重合して得られる重合体、（3）アクリルアミド及びその誘導体又はアクリルアミド及びその誘導体と他のビニルモノマーとをラジカル重合の存在下で重合して得られる重合体、（4）アミン、アミド、尿素及びウレタン等窒素基を有する重合体、などが挙げられる。

【0036】

（1）のポリアミド樹脂としては、ナイロン4-6、ナイロン6、ナイロン6-6、ナイロン6-10、ナイロン6-12、ナイロン12等及びこれらの共重合樹脂、例えば、ナイロン6/6-6、ナイロン6/6-6/6-10、ナイロン6/6-12等が挙げられる。（2）アクリルアミド及びその誘導体又はアクリルアミドおよびその誘導体と他のビニルモノマーとを金属アルコラートの存在下で重合して得られる重合体としては、ポリ-β-アラニン共重合体が挙げられる。これらのポリマーは特公平6-12259号、特公平5-87096号、特公平5-47568号及び特開平3-234729号の各公報記載の方法で製造することができる。（3）アクリルアミド及びその誘導体又はアクリルアミド及びその誘導体と他のビニルモノマーとをラジカル重合の存在下で重合して得られる重合体は、特開平3-28260号公報記載の方法で製造することができる。

【0037】

酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましく、例えば、*n*-オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、*n*-オクタデシル-3-(3'-メチル-5'-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、*n*-テトラデシル-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、1, 6-ヘキサンジオール-ビス-(3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート)、1, 4-ブタンジオール-ビス-(3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート)、トリエチレングリコール-ビス-(3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート)、テトラキス-(メチレン-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン、3, 9-ビス-(2-(3-(3-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1, 1-ジメチルエチル)2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン、*N*, *N*'-ビス-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェノール)プリピオニルヘキサメチレンジアミン、*N*, *N*'-テトラメチレンビス-3-(3'-メチル-5'-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェノール)プロピオニルジアミン、*N*, *N*'-ビス-(3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェノール)プロピオニル)ヒドラジン、*N*-サリチロイル-*N*'-サリチリデンヒドラジン、3-(*N*-サリチロイル)アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、*N*, *N*'-ビス(2-(3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)エチル)オキシアミド等がある。これらヒンダードフェノール系酸化防止剤のなかでもトリエチレングリコール-ビス-(3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート)、テトラキス-(メチレン-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタンが好ましく、トリエチレングリコール-ビス-(3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート)が特に好ましい。

【0038】

耐候(光)安定剤としては、(イ)ベンゾトリアゾール系物質、(ロ)シュウ

酸アニリド系物質及び(ハ)ヒンダードアミン系物質が好ましい。(イ)ベンゾトリアゾール系物質としては、例えば、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3,5-ジ-イソアミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3,5-ビス-(α , α -ジメチルベンジル)フェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール等が挙げられ、好ましくは2-(2'-ヒドロキシ-3,5-ビス-(α , α -ジメチルベンジル)フェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾールである。

【0039】

(ロ)シュウ酸アニリド系物質としては、例えば、2-エトキシ-2'-エチルオキザリックアシッドビスアニリド、2-エトキシ-5-*t*-ブチル-2'-エチルオキザリックアシッドビスアニリド、2-エトキシ-3'-ドデシルオキザリックアシッドビスアニリド等が挙げられる。

【0040】

(ハ)ヒンダードアミン系物質としては、例えば、4-アセトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ステアロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-アクリロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-(フェニルアセトキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-メトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ステアリルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-シクロヘキシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ベンジルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-フェノキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-(エチルカルバモイルオキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-(シクロヘキシルカルバモイルオキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-(フェニルカルバモイルオキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペ

リジル) -カーボネイト、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) -オキサレート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) -マロネート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) -セバケート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) -アジペート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) -テレフタレート、1, 2-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルオキシ) -エタン、 α , α' -ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルオキシ) -p-キシレン、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) トリレン-2, 4-ジカルバメート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) -ヘキサメチレン-1, 6-ジカルバメート、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) -ベンゼン-1, 3, 5-トリカルボキシレート、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) -ベンゼン-1, 3, 4-トリカルボキシレート等が挙げられ、好ましくはビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) -セバケートである。上記ヒンダードアミン系物質はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。又、上記ベンゾトリアゾール系物質、シュウ酸アニリド系物質とヒンダードアミン系物質との組み合わせが最も好ましい。

【0041】

潤滑剤としては、(1) シリコーン化合物及びその変性品、(2) アルコール又は脂肪酸、及び、アルコールと脂肪酸のエステル、(3) アルコールとジカルボン酸のエステル、(4) ポリオキシアルキレングリコール化合物、(5) 平均重合度が10~500であるオレフィン化合物等がある。

(1) シリコーン化合物及びその変性品としては、ジメチルポリシロキサン及びそのメチル基が水素、アルキル基、アリール基、エーテル基、エステル基や反応性置換基であるアミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、カルビノール基、メタクリル基、メルカプト基、フェノール基、ビニル基、ポリエーテル基、フッ素含有アルキル基などで置換されたシリコーン化合物が挙げられる。又、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリスチレン、及びこれらの共重合体、エチレン酢酸ビニル共重合体等にシリコーン化合物をグラフトさ

せたもの等も挙げられる。

【0042】

(2) アルコール又は脂肪酸、及び、アルコールと脂肪酸のエステルにおいて、アルコールとしては、1価アルコール、多価アルコールが挙げられ、例えば1価アルコールの例としては、オクチルアルコール、カプリルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、ミリスチルアルコール、ペンタデシルアルコール、セチルアルコール、ヘプタデシルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ノナデシルアルコール、エイコシルアルコール、ベヘニルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール、2-ヘキサデカノール、2-イソヘプチルイシウンデカノール、2-オクチルドデカノール、2-デシルテトラデカノール、2-ラチルステアリンアルコール、ユニリンアルコールが挙げられる。

多価アルコールとしては、2～6個の炭素原子を有する多価アルコールであり例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、ペンタエリスリトール、アラビトール、リビトール、キシリトール、ソルバイト、ソルビタン、ソルビトール、マンニトール等が挙げられる。

【0043】

脂肪酸としては、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ペンタデシル酸、ステアリン酸、ナノデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、プロピオール酸、ステアロール酸等が挙げられ、かかる成分を含有してなる天然に存在する脂肪酸またはこれらの混合物も例示できる。又、これらの脂肪酸はヒドロキシ基で置換されていてもよい。

アルコールと脂肪酸のエステルとしては、前述した1価及び多価アルコール及

び、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール等のアルコールとやはり前述した脂肪酸とのエステルが挙げられる。

【0044】

(3) アルコールとジカルボン酸のエステルとしては、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、ミリスチルアルコール、ペンタデシルアルコール、セチルアルコール、ヘプタデシルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ノナデシルアルコール、エイコシルアルコール、セリルアルコール、ベヘニルアルコール、メリシルアルコール、ヘキシルデシルアルコール、オクチルドデシルアルコール、デシルミリスチルアルコール、デシルステアリルアルコール、ユニリンアルコール等の飽和或いは不飽和の一級アルコールとシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタン酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカニン酸、ブラシリン酸、マレイン酸、フマル酸、グルタコン酸等のジカルボン酸とのモノエステル、ジエステル及びこれらの混合物が挙げられる。

【0045】

(4) ポリオキシアルキレングリコール化合物としては、3種類の化合物が挙げられる。第1のグループとしては、アルキレングリコールをモノマーとする重縮合物であり、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコールとプロピレングリコールのブロックポリマー等が例示できる。第2のグループは、第1のグループと脂肪族アルコールとのエーテル化合物である。例えば、ポリエチレングリコールオレイルエーテル、ポリエチレングリコールセチルエーテル、ポリエチレングリコールステアリルエーテル、ポリエチレングリコールラウリルエーテル、ポリエチレングリコールトリデシルエーテル、ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル等が挙げられる。第3のグループは、第1のグループと高級脂肪酸とのエステル化合物であり、例えば、ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコールモノステアレート、ポリエチレングリコールモノオレート等が挙げられる。

【0046】

本発明において（B）成分として用いられる熱可塑性樹脂としては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアセタール、ポリアミド、変性ポリフェニレンエーテル、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレン、ABS、AS、ポリカーボネート、ポリメチルメタアクリレート等や、これらを主成分とするコポリマー、或いは、ポリカーボネート-ABS、ポリカーボネート-ポリブチレンテレフタレート等の従来公知のアロイ物等の各樹脂が挙げられる。これらの中でも、ポリプロピレン、ポリエチレンに代表されるポリオレフィン系樹脂が好ましい。さらに、自動車用樹脂製燃料タンク関連部品等においては、ポリエチレン（高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン）のホモポリマー、及び、コポリマー、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体等のエチレンを主成分とするブロック共重合体が特に好ましい。

【0047】

次に、（C）成分であるポリアセタール樹脂組成物は、従来公知のポリアセタール系樹脂である、ポリアセタールホモポリマー、コポリマー、ブロックコポリマー等をいう。又、本発明の（A-1）成分である分子末端がヒドロキシアルキル基を含むものであり、かつそのヒドロキシアルキル基末端濃度がオキシメチレン単位1モル当たり 5×10^{-5} mol以上であるポリアセタール共重合体組成物と、（A-1）成分の詳細説明の中で述べた、分子末端のヒドロキシアルキル基濃度がオキシメチレン単位1モル当たり 5×10^{-5} mol未満であるポリアセタール重合体も含まれる。これら（C）成分を構成するポリアセタール系樹脂は、それぞれ単独で用いてもよいし、又、2種類以上の混合体でもよい。

【0048】

（C）成分のポリアセタール樹脂組成物のMFRには特に制限はなく、本発明の積層構造体が好ましく使用される範囲で選択することが出来る。一般的には、 $0.1 \sim 200 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ が好ましく、 $0.1 \sim 120 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ がより好ましい。又、（C）成分のポリアセタール樹脂組成物がポリアセタールコポリマーの

場合、その融点は、140℃～173℃が好ましい。

又、(C)成分のポリアセタール樹脂組成物には、従来公知の添加剤、例えば、熱安定剤、酸化防止剤、耐候(光)安定剤、離型剤、潤滑剤、結晶核剤、帯電防止剤の1種又は2種以上を併用して必要に応じて所望量添加することができる。又、ガラスファイバー、タルク、ウオラストナイト、ハイドロタルサイト等の無機フィラー、カーボンブラック、顔料なども必要に応じて所望量添加することができる。これら添加剤等の具体的なものは、(A)成分のポリアセタール共重合体組成物の添加剤として詳細説明で例示したものと同様である。

又、本発明の(C)成分であるポリアセタール樹脂組成物は、(B)成分としても好ましく用いることが出来る。

【0049】

本発明でいう熱可塑性樹脂積層構造体とは、2種類以上の樹脂成分から構成される熱可塑性樹脂積層構造体において、となりあった2つの層が(A)成分及び(B)成分である構造を少なくとも1つ以上有し、かつ、(A)成分と(B)成分が、溶接、2種類以上の異材質射出成形、樹脂インサート射出成形、2層以上の異材質共押し出し成形、2層以上の多層ブロー成形等の成形加工法により一体化されている構造体、及び、2種類以上の樹脂成分から構成される熱可塑性樹脂積層構造体において、(C)成分－(A)成分－(B)成分の順序で積層された構造を少なくとも1つ以上有し、かつ、各々の樹脂成分間が溶接、2種類以上の異材質射出成形、樹脂インサート射出成形、2層以上の異材質共押し出し成形、2層以上の多層ブロー成形等の成形加工法により一体化されている構造体である。この場合、(B)成分と(C)成分は同一であってもよく、又、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリアミド系等の熱可塑性エラストマーが該構造体と一体化されたものでもよい。

【0050】

以下に一体化方法の詳細について述べる。

(A)成分と(B)成分は、(イ)溶接、(ロ)2種類以上の異材質射出成形、(ハ)樹脂インサート射出成形、(ニ)2層以上の異材質共押し出し成形、(ホ)2層以上の多層ブロー成形等により一体化される。

(イ) 溶接については、従来公知である、(1) 加熱源として空気又はガスを用い樹脂成分の溶接部分を溶融させる熱風溶接法、(2) 加熱された熱板または熱器具を被溶接部に直接接触、または、直接接触させずに輻射熱により加熱することにより溶接部分を溶融させる熱板溶接法、(3) 発熱リボンを用いたヒトシール溶接またはインパルスシール溶接、(4) 被溶接部に高周波電界をかけ分子間摩擦を起こすことにより、溶接部分を溶融させる高周波溶接法、(5) 超音波振動によって、溶接部分を溶融させる超音波溶接法、(6) 被溶接樹脂間を摩擦することにより、溶接部分を溶融させる摩擦溶接法、(7) カーボンブラック等のレーザー吸収物質を予め樹脂に配合しておき、ダイオード、YAG、エキシマー等のレーザーを照射し、溶接部分を溶融させるレーザー溶接法、(8) その他、赤外線、火炎、太陽熱等を加熱源として用いる溶接法等が挙げられる。この中でも、熱板溶接法、高周波溶接法、超音波溶接法、レーザー溶接法が好ましい。

【 0 0 5 1 】

(ロ) 2種類以上の異材質射出成形については、従来公知の方法が適用出来る。(A)成分を先に射出成形した後、(B)成分を射出成形してもよいし、又、その逆の順に射出成形してもよい。この際、先に射出した成分は金型内で冷却され十分に固化した状態で、後の成分を射出成形してもよいし、又、先の成分が金型内で十分に固化されないうちに後の成分を射出成形してもかまわない。又、(A)成分、(B)成分以外他樹脂成分を加え、3つ以上の材質を異材質成形してもよい。

(ハ) 樹脂インサート射出成形については、予め、従来公知の成形加工法にて(A)成分または(B)成分を成形し、その成形品を金型内の所望の位置に設置した後、残りの成分を射出成形する方法であり、本発明において好ましく用いられる。

【 0 0 5 2 】

(ニ) 2層以上の異材質共押し出し成形も本発明において好ましく用いることが出来る。(A)成分と(B)成分がとなりあった2層であれば、他の成分とともに、3層以上で共押し出し成形してもかまわない。

(ホ) 2層以上の多層ブロー成形も本発明において好ましく用いることが出来

る。本加工法においても、(A)成分と(B)成分がとなりあった2層であれば、他の成分とともに、3層以上で多層ブロー成形してもかまわない。

次に、(C)成分－(A)成分－(B)成分の順序で積層された構造体について述べる。

【0053】

(A)成分と(B)成分のとなりあった2層は前述と同様に一体化されるのが好ましい。(C)成分と(A)成分のとなりあった2層においても、同様に、(イ)溶接、(ロ)2種類以上の異材質射出成形、(ハ)樹脂インサート射出成形、(ニ)2層以上の異材質共押し出し成形、(ホ)2層以上の多層ブロー成形等の加工法を好ましく用いることができ、その好ましい具体的な方法は前述と同様である。

(C)成分－(A)成分－(B)成分の順序での一体化については、まず、(A)成分と(B)成分とを一体化した後、(C)成分と(A)成分とを一体化することも可能であるし、又、(C)成分と(A)成分とを一体化した後、(A)成分と(B)成分とを一体化することも可能である。又、各3成分を同時に成形加工し一体化してもよい。成形加工法は、加工順等は、製品形状、使用される用途、環境条件、経済性等から選択されることが好ましい。

【0054】

本発明の熱可塑性樹脂構造体は、自動車用部品、電子・電機機器部品、OA関連部品、各種工業雑貨部品等に好ましく用いられる。

特に、好ましくは自動車用部品、さらに好ましくは(図3)に示す様な、樹脂製燃料タンクとタンクと一体化された各種部品に用いられる。

具体的な部品例としては、最外装にポリエチレン樹脂を使用した多種多層ブロー成形燃料タンクに一体化された、エバポライン、ベントライン、リサーキュレーションライン等各種ブリーザーラインに配置された、フロートバルブ、ボールバルブ、かさバルブ等各種バルブ類等、及び、チューブ類、フランジ類等、燃料注入ラインに配置された、かさバルブ、フロートバルブ、ボールバルブ等各種バルブ類等、及び、チューブ類、フランジ類等、ドレンラインに配置された、ドレンバルブ等のバルブ類、及び、チューブ類、フランジ類等、燃料タンク内圧力を

外部に逃がす機能を果たすラインに配置された、圧力リリーフバルブ等のバルブ類、及び、チューブ類、フランジ類等、フューエルセンサーモジュール、及び、そのフランジ類等、キャニスター、及び、そのフランジ類、エンジン稼働中に燃料供給ポンプのキャビテーションを防ぐ目的でタンク底面に設置される旋回槽等が挙げられる。

【 0 0 5 5 】

【実施例】

次に、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの例により何ら限定されるものではない。

まず、実施例における測定項目と測定条件を述べる。

(1) ポリアセタール共重合体組成物のヒドロキシアルキル基の定量

ポリアセタール共重合体組成物を、 148 ± 2 ℃の温度にて2時間、無水酢酸と反応させ、末端に存在する-OH基をアセチル化し、赤外吸収スペクトルを用いてアセチル化された末端数を定量化し、オキシメチレン1モル当たりのモル数で評価した。

(2) 接着強さの評価

熱板直接接触溶接により溶接したASTM1号ダンベルを、手により、図2の5に示す方向に引っ張り、その溶接強さを評価した。評価結果は以下の基準により、それぞれの数値で示す。

- 3：強い力で引っ張っても溶接部分が剥がれない。
- 2：普通の力で引っ張っても溶接部分が剥がれない。
- 1：弱い力で引っ張っても溶接部分が剥がれない。
- 0：溶接しない。

【 0 0 5 6 】

(実施例1)

熱媒を通すことのできるジャケット付き2軸のパドル型連続重合機を80℃に調整し、水+蟻酸を4ppm含有するトリオキサンを40モル/時間、同時に、環状ホルマールとして1, 3-ジオキサランを2モル/時間で重合機に供給し、重合触媒としてシクロヘキサンの溶解させた三フッ化ホウ素ジ-n-ブチルエー

テラートをトリオキサン 1 モルに対し 5×10^{-5} モルになるように、また連鎖移動剤としてメタノールをトリオキサン 1 モルに対して 2×10^{-3} モルになるように連続的にフィードし重合を実施した。

重合機から排出されたポリマーをトリエチルアミン 1 % 水溶液中に投入し重合触媒の失活を行った後、そのポリマーを濾過、洗浄し、濾過洗浄後の粗ポリアセタール共重合体 1 重量部に対し、第 4 級アンモニウム化合物として、トリエチル (2-ヒドロキシエチル) アンモニウム蟻酸塩を、前記 (式 4) を用いて、窒素の量に換算して 20 重量 ppm になる様添加し、均一に混合した後 120℃ にて 6 時間乾燥した。

【 0 0 5 7 】

次に、上記乾燥粗ポリアセタール共重合体 100 重量部に対し、酸化防止剤としてトリエチレングリコールビス (3- (3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート) を 0.3 重量部添加し、ベント付き 2 軸スクリュウ押出機に供給した。押出機中の溶融しているポリアセタール共重合体に、水：トリエチルアミン = 80 : 1 に調整したトリエチルアミン水溶液を、ポリアセタール共重合体 100 重量部に対し 2 重量部添加し、押出機の設定温度 200℃、押出機の滞留時間 5 分にて不安定末端部分の分解を行った。不安定末端部分の分解処理を施したポリアセタール共重合体をベント真空度 20 Torr の条件下で脱気し、押出機ダイス部よりストランドとして押し出しペレタイズした (ポリアセタール共重合体組成物 (X1-1))。

このようにして得たポリアセタール共重合体組成物 (X1-1) の一部を取り出し、末端ヒドロキシアルキル基の定量を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 8 】

さらにポリアセタール共重合体組成物 (X1-1) 100 重量部に、(A-2) 成分として、無水マレイン酸 0.9 重量部をグラフト共重合させた無水マレイン酸グラフト変性エチレン-ブテン-1 共重合体 (密度 0.89 g/cm^3 、結晶化度 15%) を 30 重量部 ((A-2) 成分として 23.1 重量%)、及び、熱安定剤として、平均粒径 4μ に調整したナイロン 6-6 を 0.5 重量部をそれぞれ添加し、均一に混合した後、前記 2 軸押出機に供給して再度溶融混練しペレ

ットを得た。このペレットを80℃で24時間乾燥後、シリンダー温度200℃、金型温度70℃に調整した住友重機製SH-75成形機を用いて、ASTM1号ダンベルに成形加工した(X-1)。

一方、旭化成社製高密度ポリエチレン(商品名;サンテックHDJ240)を、シリンダー温度200℃、金型温度70℃に調整した住友重機製SH-75成形機を用いて、ASTM1号ダンベルに成形加工した(Y-1)。

前述の通り得たASTM1号ダンベル(X-1)及び(Y-1)を図1の2に示す範囲を厚み方向に1mmの深さで、表面温度270℃に調整した熱板に直接接触させて溶融し、それぞれの溶融部分を手動にて溶接した。その結果を表1に示す。

【0059】

(実施例2)

実施例1において、連鎖移動剤としてメタノールをトリオキサン1モルに対し 0.25×10^{-3} モル、更に、メチラル[(CH₃O)₂CH₂]をトリオキサン1モルに対し 1.75×10^{-3} モル用いた以外は実施例1と同様に重合及び後処理操作を行いペレットを得た(ポリアセタール共重合体組成物(X1-2))。

このようにして得たポリアセタール共重合体組成物(X1-2)の一部を取り出し、末端ヒドロキシアルキル基の定量を行った。結果を表1に示す。

さらにポリアセタール共重合体組成物(X1-2)を実施例1と同様の(A-2)成分を溶融混練、成形加工しASTM1号ダンベルを得た(X-2)。

(X-2)及び(Y-1)を実施例1と同様に溶接処理した。その結果を表1に示す。

【0060】

(実施例3)

水+蟻酸を4ppm含有するトリオキサンを40モル/時間、同時に、環状ホルマールとして1,3-ジオキサランを2モル/時間で重合機に供給し、重合触媒としてシクロヘキサンに溶解させた三フッ化ホウ素ジ-n-ブチルエーテラートをトリオキサン1モルに対し 10×10^{-5} モルになるように、又、連鎖移動剤

として両末端ヒドロキシル基ポリエチレン ($M_n = 5000$) をトリオキサン 1 モルに対し 0.5×10^{-3} モルになるように連続的にフィードし重合を行った。上記以外は実施例 1 と同様な操作を行いペレットを得た (ポリアセタール共重合体組成物 (X1-3))。

このようにして得たポリアセタール共重合体組成物 (X1-3) の一部を取り出し、末端ヒドロキシアシル基の定量を行った。結果を表 1 に示す。

【0061】

一方、触媒として (第 3 級ブチルアミド) - (テトラメチル- η 5-シクロペンタジエニル) - 1, 2-エタンジイルチタンジクロライドを用いて、特開平 3-163088 号公報記載の方法にて製造したエチレン-オクテン-1 共重合体に無水マレイン酸 0.9 重量部をグラフト共重合させた無水マレイン酸グラフト変性エチレン-オクテン-1 共重合体 30 重量部を、ポリアセタール共重合体組成物 (X1-3) 100 重量部に、熱安定剤として、モノパルミチン酸-モノステアリン酸カルシウム 0.04 重量部とともに添加し、均一に混合した後、前記 2 軸押出機に供給して再度溶融混練しペレットを得た。このペレットを実施例 1 と同様に ASTM 1 号ダンベルに成形加工した (X-3)。

(X-3) 及び (Y-1) を実施例 1 と同様に溶接処理した。その結果を表 1 に示す。

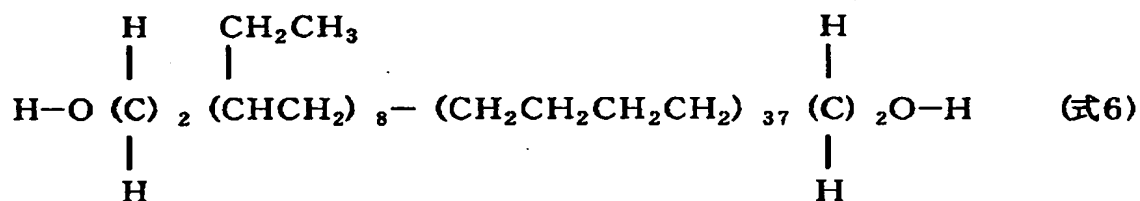
【0062】

(実施例 4)

水+蟻酸を 4 ppm 含有するトリオキサンを 40 モル/時間、同時に、環状ホルマールとして 1, 3-ジオキソランを 1 モル/時間で重合機に供給し、重合触媒としてシクロヘキサンに溶解させた三フッ化ホウ素ジ- n -ブチルエーテラートをトリオキサン 1 モルに対し 10×10^{-5} モルになるように、又、連鎖移動剤として下記 (式 6) の両末端ヒドロキシル基水素添加ポリブタジエン ($M_n = 2330$) をトリオキサン 1 モルに対し 1×10^{-3} モルになるように連続的にフィードし重合を行った。上記以外は実施例 1 と同様な操作を行いペレットを得た (ポリアセタール共重合体組成物 (X1-4))。

【0063】

【化7】



このようにして得たポリアセタール共重合体組成物 (X1-4) の一部を取り出し、末端ヒドロキシアルキル基の定量を行った。結果を表1に示す。

さらにポリアセタール共重合体組成物 (X1-4) を実施例1と同様の (A-2) 成分を熔融混練、成形加工しASTM1号ダンベルを得た (X-4)。

(X-4) 及び (Y-1) を実施例1と同様に溶接処理した。その結果を表1に示す。

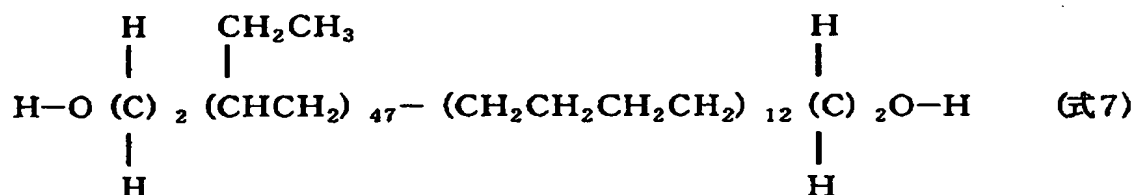
【0064】

(実施例5)

水+蟻酸を4ppm含有するトリオキサンを40モル/時間、同時に、環状ホルマールとして1,3-ジオキソランを2モル/時間で重合機に供給し、重合触媒としてシクロヘキサンに溶解させた三フッ化ホウ素ジ-n-ブチルエーテラートをトリオキサン1モルに対し 10×10^{-5} モルになるように、又、連鎖移動剤として下記 (式7) の両末端ヒドロキシル基水素添加ポリブタジエン ($M_n = 3390$) をトリオキサン1モルに対し 1×10^{-3} モルになるように連続的にフィードし重合を行った。上記以外は実施例1と同様な操作を行いペレットを得た (ポリアセタール共重合体組成物 (X1-5))。

【0065】

【化8】



このようにして得たポリアセタール共重合体組成物 (X 1 - 5) の一部を取り出し、末端ヒドロキシアルキル基の定量を行った。結果を表 1 に示す。

さらにポリアセタール共重合体組成物 (X 1 - 5) を実施例 1 と同様の (A - 2) 成分を溶融混練、成形加工し A S T M 1 号ダンベルを得た (X - 5)。

(X - 5) 及び (Y - 1) を実施例 1 と同様に溶接処理した。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 6 】

(実施例 6)

実施例 5 で用いたポリアセタール共重合体組成物 (X 1 - 5) 1 0 0 重量部に、熱安定剤として、平均粒径 4μ に調整したナイロン 6 - 6 を 0. 5 重量部を添加し、均一に混合した後、前記 2 軸押出機に供給して再度溶融混練しペレットを得た。このペレットを 80°C で 2 4 時間乾燥後、シリンダー温度 200°C 、金型温度 70°C に調整した住友重機製 S H - 7 5 成形機を用いて、A S T M 1 号ダンベルに成形加工した (X - 6)。

(X - 6) 及び (Y - 1) を実施例 1 と同様に溶接処理した。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 7 】

(比較例 1)

連鎖移動剤にメタノールの代わりに、メチラール $[(\text{CH}_3 \text{ O})_2 \text{CH}_2]$ を、トリオキサン 1 モルに対して 2×10^{-3} モル用いた以外は、実施例 1 と同様に重合及び後処理操作を行いペレットを得た (ポリアセタール重合体 (Z 1 - 1))。

このようにして得たポリアセタール共重合体 (Z 1 - 1) の一部を取り出し、末端ヒドロキシアルキル基の定量を行った。結果を表 1 に示す。

さらにポリアセタール重合体 (Z 1 - 1) を実施例 1 と同様の成形条件にて成形加工し A S T M 1 号ダンベルを得た (Z - 1)。

(Z - 1) 及び (Y - 1) を実施例 1 と同様に溶接処理した。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 8 】

(比較例 2)

ポリアセタール重合体 (Z 1-1) を実施例 1 と同様の (A-2) 成分を溶融混練、成形加工し ASTM 1 号ダンベルを得た (Z-2)。

(Z-2) 及び (Y-1) を実施例 1 と同様に溶接処理した。その結果を表 1 に示す。

【0069】

(実施例 7)

図 4 に、22 最外装が、ASTM-D1238 により、190℃、21.60 kg の荷重で測定した MFR が 7.0 であるポリエチレン製の 4 種 6 層でブロー成形された 21 自動車用燃料タンクと、熱板に直接接触させる熱板溶接法により一体化された、実施例 4 で用いたポリアセタール共重合体組成物 (X 1-4) の 100 重量部に、(A-2) 成分として、無水マレイン酸 0.9 重量部をグラフト共重合させた無水マレイン酸グラフト変性エチレン-ブテン-1 共重合体 (密度 0.89 g/cm^3 、結晶化度 15%) を 25 重量部 ((A-2) 成分として 20 重量%)、及び、熱安定剤として、平均粒径 4μ に調整したナイロン 6-6 を 0.5 重量部をそれぞれ配合した (A) 成分を成形してなる、24 リサーキュレーションラインに配置されたチューブの製品例を示す。

【0070】

(実施例 8)

図 5 に、比較例で用いたポリアセタール重合体 (Z 1-1) からなる、36 ベントラインに配置されたフロートバルブに、実施例 4 で用いたポリアセタール共重合体組成物 (X 1-4) の 100 重量部に、(A-2) 成分として、無水マレイン酸 0.9 重量部をグラフト共重合させた無水マレイン酸グラフト変性エチレン-ブテン-1 共重合体 (密度 0.89 g/cm^3 、結晶化度 15%) を 40 重量部 ((A-2) 成分として 28.6 重量%)、及び熱安定剤として、モノパルミチン酸-モノステアリン酸カルシウム 0.04 重量部をそれぞれ配合した (A) 成分からなる、34 中間層を異材質射出成形して一体化した部品と、32 最外装が、ASTM-D1238 により、190℃、21.60 kg の荷重で測定した MFR が 7.0 であるポリエチレン製の 4 種 6 層でブロー成形された、31 自

動車用燃料タンクとを熱板に直接接触させる熱板溶接法により一体化した製品例を示す。

【 0 0 7 1 】

【 表 1 】

表 1

	実施例 1.	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2
(A-1)成分	ポリマー種	(X1-1)	(X1-2)	(X1-3)	(X1-4)	(X1-5)	(Z1-1)	(Z1-1)
	末端濃度 ¹⁾	6.7×10^{-4}	0.8×10^{-4}	3.3×10^{-4}	6.6×10^{-4}	6.7×10^{-4}	1.3×10^{-5}	1.3×10^{-5}
	構成比 ²⁾	76.9 wt%	76.9 wt%	76.9 wt%	76.9 wt%	76.9 wt%	100 wt%	76.9 wt%
(A-2)成分	ポリマー種	PE-1 ³⁾	PE-1 ³⁾	PE-2 ⁴⁾	PE-1 ³⁾	—	—	PE-1 ³⁾
	構成比 ²⁾	23.1 wt%	23.1 wt%	23.1 wt%	23.1 wt%	—	—	23.1 wt%
(B)成分	ポリマー種	HDPE ⁵⁾	HDPE ⁵⁾	HDPE ⁵⁾	HDPE ⁵⁾	HDPE ⁵⁾	HDPE ⁵⁾	HDPE ⁵⁾
溶接強さ		2	2	3	3	1	0	0

1) オキシメチレン1モル当たりのヒドロキシアルキル基のモル数

2) (A)成分中の重量組成比

3) 無水マレイン酸グラフト変性エチレン-ブテン-1共重合体

4) 無水マレイン酸グラフト変性エチレン-オクテン-1共重合体

5) 高密度ポリエチレン(旭化成社製;商品名サンテックHDJ240)

【 0 0 7 2 】

【発明の効果】

従来、ポリアセタール系樹脂と、ポリエチレンに代表される他の熱可塑性樹脂との積層構造体は実用に耐えるレベルではなかった。本発明のポリアセタール共重合体組成物又は必要に応じてポリオレフィン樹脂組成物との混合体と熱可塑性樹脂組成物からなる構造体は、樹脂間の溶接強度に優れ、自動車用部品、電気・電子機器部品、OA関連部品、各種工業雑貨部品等に有用である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施例 1 ～ 6、比較例 1 ～ 2 において使用する ASTM 1 号ダンベルの正面図である。

【図 2】

本発明の実施例 1 ～ 6 において ASTM 1 号ダンベル同士を熱板溶接した時の断面図である。

【図 3】

本発明で見出された積層構造体を用いた、自動車用燃料タンクとバルブ類、チューブ類、フランジ類等の概念図である。

【図 4】

実施例 7 に示す、本発明で見出された積層構造体を用いた、自動車用燃料タンクと一体化されたりサーキュレーションラインに配置されたチューブの概念断面図である。

【図 5】

実施例 8 に示す、本発明で見出された積層構造体を用いた、自動車用燃料タンクと一体化されたベントラインに配置されたフロートバルブの概念断面図である。

【符号の説明】

A : ASTM 1 号ダンベルの全長 (1 8 0 mm)

B : ASTM 1 号ダンベルの両端の幅 (2 0 mm)

C : 実施例 1 ～ 6、比較例 1 ～ 2 において、樹脂を溶融させる部分の端からの

距離 (1 5 m m)

- 1 : 実施例 1 ~ 6、比較例 1 ~ 2 で用いた A S T M 1 号ダンベル (厚み 3 . 2 m m)
- 2 : 実施例 1 ~ 6、比較例 1 ~ 2 で熱板で溶融する部分
- 3 : 実施例 1 ~ 6 で溶接試験に用いた A S T M 1 号ダンベル
- 4 : 溶接部分
- 5 : 溶接強さ試験の最の力の働く方向
- 1 1 : 最外装がポリエチレンである多層ブロー成形により形成された自動車用燃料タンク
- 1 2 : 自動車用燃料タンクと一体化された圧力リリースバルブ
- 1 3 : 自動車用燃料タンクと一体化されたフューエルセンサーモジュール用フランジ
- 1 4 : 自動車用燃料タンクと一体化されたベントラインに配置されたフロートバルブ
- 1 5 : 自動車用燃料タンクと一体化されたりサキュレーションラインに配置されたチューブ
- 1 6 : 自動車用燃料タンクと一体化された燃料注入口チューブ
- 1 7 : 自動車用燃料タンクと一体化されたドレインバルブ
- 1 8 : 自動車用燃料タンクと一体化された旋回槽
- 2 1 : 最外装がポリエチレンである 4 種 6 層ブロー成形により形成された自動車用燃料タンク
- 2 2 : 自動車用燃料タンク最外装のポリエチレン層
- 2 3 : 溶接部分
- 2 4 : リサキュレーションラインに配置されたチューブ
- 3 1 : 最外装がポリエチレンである 4 種 6 層ブロー成形により形成された自動車用燃料タンク
- 3 2 : 自動車用燃料タンク最外装のポリエチレン層
- 3 3 : 溶接部分
- 3 4 : 中間層

3 5 : 溶接部分

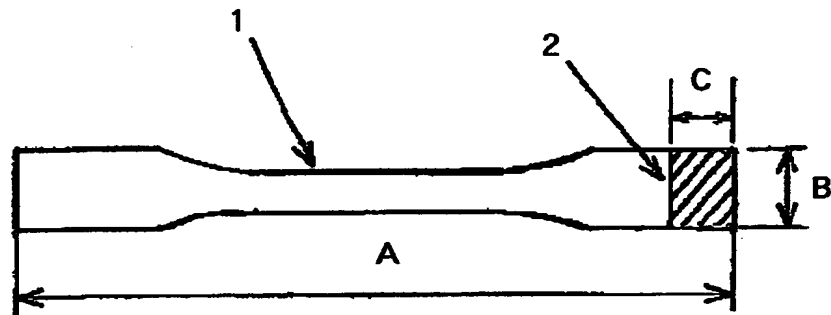
3 6 : ベントラインに配置されたフロートバルブ

【書類名】

図面

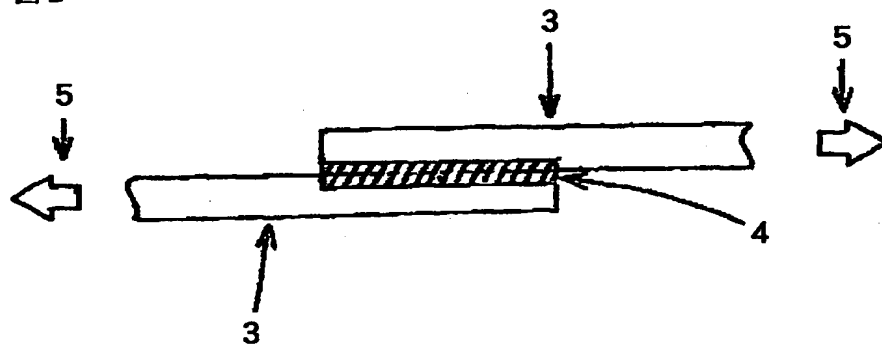
【図1】

図1



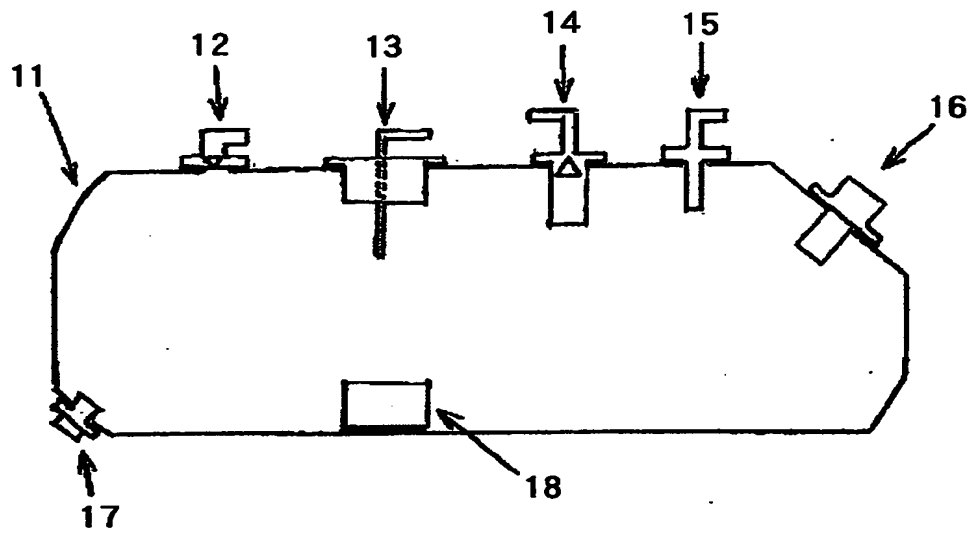
【図2】

図2



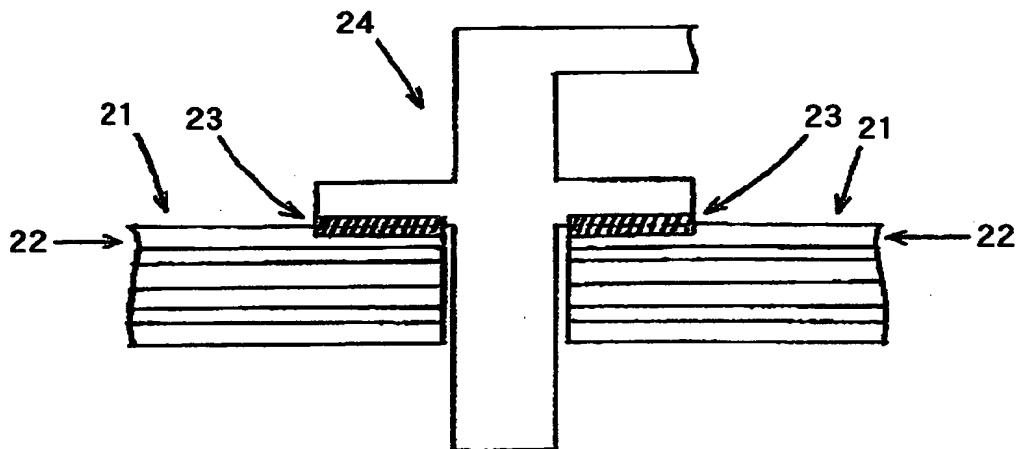
【図3】

図3



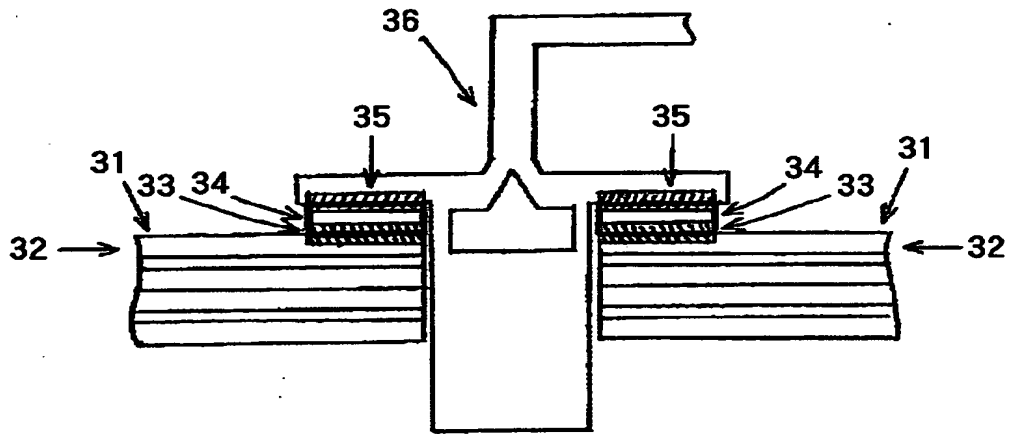
【図4】

図4



【図 5】

図 5



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ポリアセタール系樹脂とポリエチレンに代表される他の熱可塑性樹脂との間の溶接強度に優れた積層構造体を提供する。

【解決手段】 分子末端のヒドロキシアルキル基濃度がオキシメチレン単位 1 モル当たり 5×10^{-5} mol 以上であるポリアセタール共重合体組成物又は必要に応じてポリオレフィン樹脂との混合体と、ポリエチレンに代表される熱可塑性樹脂とが、となりあった 2 つの層を構成することを特徴とする。

【選択図】 なし

特 2 0 0 0 - 0 2 5 4 0 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 0 2 5 4 0 1
受付番号	5 0 0 0 0 1 1 5 4 3 9
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 2 年 2 月 3 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成12年 2月 2日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000033]

1. 変更年月日 1990年 8月16日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
氏 名 旭化成工業株式会社
2. 変更年月日 2001年 1月 4日
[変更理由] 名称変更
住 所 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
氏 名 旭化成株式会社